

2
5-14-02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :

Jae-dong Lee et al. :

Serial No.: [NEW] :

Attn: Applications Branch

Filed: December 21, 2001 :

Attorney Docket No.: SEC.861

For: CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY



CLAIM OF PRIORITY

Honorable Assistant Commissioner for Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date
under the International Convention of the following Korean application:

Appln. No. 2000-80715

filed Dec. 22, 2000

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

VOLENTINE FRANCOS, PLLC

Adam C. Volentine
Registration No. 33,289

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150
Reston, Virginia 20191
Tel. (703) 715-0870
Fax. (703) 715-0877

Date: December 21, 2001

JCS30 U.S. PTO
10/023948



대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

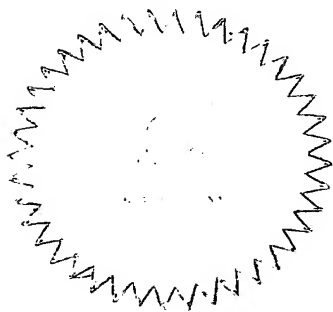
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 80715 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 12월 22일
Date of Application

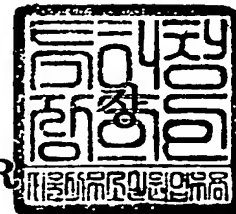
출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s)



2001 02 16
년 월 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2000. 12. 22
【국제특허분류】	C09K
【발명의 명칭】	씨엠피 연마액
【발명의 영문명칭】	Chemical mechanical polishing slurry
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	1999-009617-5
【대리인】	
【성명】	이래호
【대리인코드】	9-1999-000226-8
【포괄위임등록번호】	2000-002818-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재동
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Dong
【주민등록번호】	681011-1255513
【우편번호】	135-240
【주소】	서울특별시 강남구 개포동 주공1차아파트 17동 304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤보언
【성명의 영문표기】	Y00N, Bo Un
【주민등록번호】	651219-1676310

【우편번호】	150-010
【주소】	서울특별시 영등포구 여의도동 대교아파트 2동 702호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	하상록
【성명의 영문표기】	HAH,Sang Rok
【주민등록번호】	611114-1031515
【우편번호】	135-120
【주소】	서울특별시 강남구 신사동 565-19 한주빌딩 5층
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 정상빈 (인) 대리인 이래호 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	2 면 2,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	11 항 461,000 원
【합계】	492,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

연마제, 탈이온화수, pH조절제 및 폴리에틸렌 이민을 포함하는 연마액을 사용하면, 폴리실리콘층과 같은 도전층의 씨앰피(CMP:Chemical Mechanical Polishing)시 동시 노출되는 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율을 조절할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌 이민과 콜린 유도체를 첨가한 연마액은 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율 감소에 있어 시너지 효과를 나타내며, 콜린 유도체 함량을 조절하여, 실리콘 산화막의 제거율과 실리콘 질화막의 제거율의 상대적인 비율을 조절할 수 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

연마액, 폴리에틸렌 이민, 콜린 유도체

【명세서】**【발명의 명칭】**

씨엠피 연마액{Chemical mechanical polishing slurry}

【도면의 간단한 설명】

도 1 내지 도 3은 전면 CMP에 의해 형성된 자기 정렬 콘택 플러그의 형성 단계를 보여주는 도면들이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 씨엠피(CMP) 공정에 사용되는 연마액에 관한 것으로, 특히 폴리실리콘층의 연마시 노출되는 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 조절할 수 있는 연마액에 관한 것이다.
- <3> CMP공정은 포토리소그래피 PE-CVD(Plasma Enhanced-Chemical Vapour Deposition)와 RIE(Reactive Ion Etch) 공정과 함께 서브 마이크론 크기의 칩제조에 있어서 반드시 필요한 공정이다. CMP공정을 이용하여 반도체 기판을 평탄화하는 과정을 살펴보면, 연마 테이블 위에 장착된 연마 패드 표면 위에 웨이퍼를 접촉하도록 한 상태에서 연마액을 공급하면, 웨이퍼와 연마 패드 사이로 연마액이 흐른다. 연마 테이블을 회전운동시키고 웨이퍼 상부에 위치하는 연마 헤드를 회전 운동과 요동운동시키면서 일정한 압력으로 웨이퍼를 가한다. 이때, 연마액 내부에 있는 연마 입자와 패드의 표면돌기에 의해 기계적인 제거 작용이 이루어지고 연마액 내의 화학 성분에 의해서는 화학적인 제거 작용이 이루어짐으

로써, 반도체 기판이 평탄화된다. 이런 CMP 기술에서는 연마 속도와 평탄화도가 중요하며, 이것들은 CMP 장비의 공정 조건, 연마액의 종류, 패드의 종류 등에 의해 결정된다.

<4> 한편, 반도체 소자의 집적도가 증가하게 되면서 비트 라인 또는 스토리지 전극을 반도체 기판의 활성영역에 연결시키기 위한 플러그를 형성하기 위해서는, 비트 라인과 반도체 기판 또는 스토리지 전극과 반도체 기판 사이에 게재되는 층간 실리콘 산화막내에 자기 정렬 방식의 콘택홀을 형성하고 있다. 이후, 콘택홀을 폴리실리콘층으로 채운 뒤 층간 실리콘 산화막의 표면이 노출될때까지 (부분)CMP공정을 진행하였다. 그런데, 반도체 칩에 있어서, 다수의 게이트 전극 각각이 배치된 위치에 따라 CMP이후의 층간 실리콘 산화막의 두께가 불균일하게 되는 문제가 있어, CMP 공정을 층간 실리콘 산화막내에 형성된 게이트 전극 상부의 캐핑막(실리콘 질화막)까지 진행하고 있다. 이 CMP공정을 전체(full) CMP라 한다.

<5> 도 1 내지 도 3은 전체 CMP공정을 설명하고 있다. 도 1에서, 반도체 기판(10) 상에 다수의 게이트 전극 구조체(G1, G2, G3, G4, G5, G6 및 G7)가 형성되어 있다. 게이트 전극 구조체 각각은 순차적으로 형성된 게이트 절연막(12), 폴리실리콘층(14), 금속 실리사이드층(16) 및 캐핑막(18)과 이들의 측벽에 형성된 스페이서(20)로 이루어져 있다. 게이트 전극 구조체들이 형성된 반도체 기판(10) 전면에는 층간 절연막(22)이 형성되어 있다. 캐핑막(18) 및 스페이서(20)는 층간 절연막(22)에 대해 식각 선택비가 큰 물질로 이루어지며, 층간 절연막(22)은 통상 실리콘 산화막으로 구성되고 캐핑막(18) 및 스페이서(20)는 실리콘 질화막으로 구성

된다. 층간 절연막(22) 상부의 소정 부분에 마스크(24)를 형성한 뒤, 층간 절연막(22)을 식각하여, 게이트 전극 구조체(G2)와 게이트 전극 구조체(G3) 사이, 게이트 전극 구조체(G3)와 게이트 전극 구조체(G4)사이 및 게이트 전극 구조체(G4)와 게이트 전극 구조체(G5) 사이에 콘택홀(19)을 형성한다.

<6> 그런데, 콘택홀(19) 형성 공정은 건식 식각을 이용하는데 이때 게이트 전극 구조체(G2, G3, G4, G5)의 캐핑막(18a)이 손상되어 마스크(24) 하부에 있던 게이트 전극 구조체(G1, G6, G7)의 캐핑막(18)의 두께 보다 얇게 된다.

<7> 마스크(24)를 제거한 뒤, 도 2에서와 같이, 콘택홀을 포함한 층간 절연막(22) 전면 에 폴리실리콘층(16)을 형성한다.

<8> 다음, 폴리실리콘층(26)을 CMP한다. 그런데 게이트 전극 구조체(G1, G6 및 G7)의 캐핑막(18)이 플러그가 형성될 영역에 배치된 게이트 전극 구조체(G2, G3, G4, G5)의 캐핑막(18a)보다 두꺼우므로, CMP공정은 캐핑막(18)의 상면에서 정지하게 된다. 따라서, 콘택홀을 채우는 플러그(26a)는 CMP공정이 완료된 후에도 분리되지 않은 상태가 된다. 그런데, 표 1에 나타난 바와 같이, 통상 사용하는 연마액은 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율이 크므로, 이를 이용하여 플러그(26a)를 분리하기 위한 추가 CMP공정을 실시하면, 게이트 전극 구조체 상부의 캐핑막(18, 18a)이 완전히 제거되어 게이트 전극 이 손상을 받게된다.

<9> 【표 1】

PE-TEOS(A/분)	Si ₃ N ₄	폴리실리콘(A/분)	선택비(PE-TEOS:Si ₃ N ₄)	선택비(PE-TEOS:폴리실리콘)
2501	588	6034	4.25	0.41

<10> 표 1은 웨이퍼 상의 폴리실리콘층, 실리콘 산화막으로 PE-TEOS를 그리고 실리콘 질화막(Si_3N_4)을 동시에 연마할 경우의 제거율을 나타낸 것으로, 연마 공정 조건은 다음과 같다. 캐보트(Cabot co.)사의 폼드(fumed)실리카를 포함하는 SS-25(상표명임) 연마원액을 탈이온수와 1:1로 희석한 연마액을 사용하고, 연마기로 사용된 프레시(Presi)사의 연마기의 연마 헤드의 하강력(down force)은 5 psi로, 연마 테이블의 속도를 65rpm로 조정하였다.

<11> 다시 말하면, 표 1에 나타난 바와 같이, 폴리실리콘층 제거 시 함께 제거되는 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율이 크기 때문에 게이트 전극이 손상을 받을 가능성이 높아 폴리실리콘층의 CMP공정 마진을 확보하기 곤란하다.

<12> 따라서, 폴리실리콘 플러그를 분리하기 위한 추가 CMP공정을 감안하여 게이트 전극 구조체의 캐핑막(18)을 보다 두껍게 증착하며, 폴리실리콘층의 제거율은 높게 유지하면서 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율이 작은 연마액이 필요하게 되었다. 나아가, 추가 CMP 공정에 있어, 캐핑막(18, 18a)인 실리콘 질화막 보다 콘택홀이 형성되지 않은 게이트 전극 구조체 사이를 채우는 층간 절연막(22a)을 더 제거할 수 있는 연마액이 필요하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 폴리실리콘 플러그를 형성하기 위한 폴리실리콘층의 전면 CMP 시 노출되어 함께 식각되는 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 줄일 수 있는 연마액을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 폴리실리콘 플러그의 단락을 방지할

위한 폴리실리콘층의 추가 CMP공정 시 노출되어 식각되는 실리콘 산화막의 제거율이, 함께 식각되는 실리콘 질화막의 제거율보다 높은 연마액을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위해, 연마제, 탈이온화수, pH조절제 및 폴리에틸렌 이민($[-CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)-]_x [-CH_2CH_2NH_2-]_y$ 의 분자 구조를 가지고, 여기서 x, y 는 각각 0과 양의 정수)을 포함하는 연마액을 조성한다. 이 연마액을 사용하면, 폴리실리콘층과 같은 도전층의 CMP시 동시 노출되는 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율을 조절, 즉 감소시킬 수 있다. 이때의 폴리에틸렌 이민은 전체 연마액 기준 0.2 wt%이상 포함되어 있는 것이 바람직하다. 0.2wt%PEI가 포함된 연마액을 사용하면 폴리실리콘의 제거율은 6000(Å/분) 이상일때, 실리콘 산화막의 제거율은 약 200(Å/분)이하이고, 실리콘 질화막의 제거율은 약 350(Å/분)이하이다. PEI의 함유량에 따라 구체적인 제거율 값은 변동될 수 있다.

<16> 한편, 폴리에틸렌 이민이 포함된 연마액에 콜린 유도체를 더 포함시키면, 산화막 및 질화막의 제거율 감소에 있어 시너지 효과가 생긴다. 이런 콜린 유도체가 포함될 경우에는 폴리에틸렌 이민의 함량은 0.2wt% 보다 작아도, 산화막 및 질화막의 제거율 감소 효과가 크다. 콜린 유도체로는 콜린 클로라이드(choline chloride), 콜린 베이스(choline base), 콜린 브로마이드(choline bromide), 콜린 아이오다이드(choline iodide), 콜린 디하이드로젠 시트레이트(choline dihydrogen citrate), 콜린 바이타르트레이트(choline bitartrate), 콜린 바이카보네이트(choline bicarbonate), 콜린 시트레이트(choline citrate), 콜린 아스코베이트(choline ascorbate), 콜린 보레이트(choline borate), 콜린 테오펠리네이트(choline theophyllinate), 콜린 글로코네이트(choline

gluconate), 아세틸콜린 클로라이드(acetylcholine chloride), 아세틸콜린 브로마이드(acetylcholine bromide) 및 메타콜린 클로라이드(methacholine chloride)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용될 수 있다.

<17> 특히 폴리에틸렌 이민은 약 0.5wt%이고 상기 콜린 클로이드는 약 1.3 wt% 첨가한 연마액을 사용하면, 폴리실리콘층의 CMP 시 실리콘산화막과 실리콘질화막의 제거율이 낮은 상태를 유지하되 실리콘산화막의 제거율이 실리콘질화막의 제거율보다 약간 크게 되므로, 폴리에틸렌 이민과 콜린 유도체가 첨가된 연마액은 전면 CMP 공정을 이용한 플러그 형성 및 노드 분리 시에 유용하게 사용될 수 있다.

<18> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<19> 본 발명에 따른 연마액은 연마제, 탈이온화수, pH 조절제(pH=11 정도) 및 계면 활성제 등을 포함하고 있다. 연마제는 연마기로부터 압력을 받아 기계적으로 반도체 기판의 표면을 연마하는 작용을 하는 것으로, 사용 용도와 연마하려는 정도에 따라 적당한 강도, 입경, 화학적 특성을 갖는 물질을 선택하여 사용하거나, 몇가지 물질을 섞어 쓰기도 한다. 일반적으로 사용되는 연마제로는 실리카(silica), 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 지르코니아(zirconia), 게르마니아(germania), 세리아(ceria)등과 같은 금속 산화물을 사용한다. pH 조절제는 연마액의 pH를 조절하여 연마제들의 분산 상태를 최적화하는 것이다.

<20> 계면 활성제로서는 연마액의 보관 온도, 노쇠화 등에 의한 겔화 및 입자의 침전 현상을 최대한 억제하고 연마제의 분산 안정성을 유지하기 위한 분산제, 연마제에 의한 기계적 연마에 화학적 연마효과를 더해 주어 연마 속도 및 연마효율을 향상시키기 위한 연마 가속기, pH변화에 따른 입자의 분산성에의 영향을 가능한 억제하기 위한 완충용액등

이 사용되기도한다.

<21> 본 발명에 따른 연마액은 전술한 성분 외에 실리콘 질화막과 실리콘 산화막의 제거율을 줄일 수 있는 첨가제를 더 포함한다. 첨가제로는 폴리에틸렌 이민(polyethylene imine:PEI)을 사용한다. PEI는 $[-CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)-]_x [-CH_2CH_2NH-]_y$ 의 분자 구조 (x, y 는 0과 양의 정수를 나타낸다)를 가지고 있다. PEI는 연마액에 대한 0.1 중량% 내지 10중량% 를 첨가한다. 여기서의 연마액이란, 연마제, 탈이온화수, pH조절제, 계면 활성제 및 PEI가 포함된 결과물을 의미한다.

<22> 전술한 PEI는 수용액에서 해리되어 이온화 되기 쉬운 분자 구조를 가지고 있다. 즉, $[-CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)-]_x$ 의 작용기인 $CH_2CH_2NH_2$ 의 NH_2 는 수용액 상태에서 수소를 받아들여 NH_3^+ 가 되고, $[-CH_2CH_2NH-]_y$ 의 NH 는 NH_2^+ 가 된다. 그리고, 실리콘 산화막이 기본 구조인 SiO_2 와 실리콘 질화막의 기본 구조인 Si_3N_4 는 산도 11인 염기성 수용액 상태에서 각각 O^- 와 NH^- 또는 NH_2^- 의 음전하를 띠게 된다. 따라서, 정전기적 인력에 의해 NH_3^+ 및 NH_2^+ 는 음이온 상태에 있는 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막과 결합하여 패시베이션막을 형성한다. 정전기적 인력에 의해 형성된 패시베이션막은 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 감소시킨다.

<23> 한편, PEI가 포함되지 않은 기존의 연마액을 회석하여 사용할 경우에는 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 원하는 만큼 낮출 수 없으나, PEI가 포함된 본 발명의 연마액에 탈이온화수를 첨가하여 회석 사용하면 폴리실리콘층의 제거율이 높은 상태에서 실리콘 질화막 및 실리콘 산화막의 제거율을 낮출 수 있다. 따라서, 본 발명은 반도체 장치의 가격 경쟁력도 확보 할 수 있다.

<24> 따라서, 연마제, 탈이온화수, pH조절제 및 계면활성제가 포함된 연마액에 PEI를 첨

가하면, 폴리실리콘, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 동시에 씨애피하는 과정에서 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거를 최소화하면서 폴리실리콘층을 충분히 제거할 수 있으므로, 본 발명은 폴리실리콘 플러그의 CMP공정의 마진을 증가시킬 수 있다.

<25> 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 낮출 수 있는 다른 방법으로, 연마제, pH조절제, 탈이온화수 및 PEI 외에 콜린 유도체를 더 추가할 수 있다. PEI가 포함되지 않고 콜린 유도체만이 포함된 연마액을 이용하여 실리콘 산화막과 실리콘 질화막을 제거할 경우, 실리콘 산화막에 대해 실리콘 질화막의 제거율이 감소하게 되어, 실리콘 질화막에 대한 실리콘 산화막의 식각 선택비가 상당히 크게 증가한다. 이는 수용액 상태에서 해리된 콜린 유도체의 양이온이 산소 성분 보다 질소 성분에 잘 결합하기 때문이다. 그런데, 실리콘 질화막의 제거율을 줄이는 효과가 있는 콜린 유도체를 PEI와 함께 통상의 연마액에 첨가하면, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율 감소에 대한 시너지 효과가 나타난다.

<26> 이런 콜린 유도체로는 콜린 클로라이드, 콜린 베이스, 콜린 브로마이드, 콜린 아이오다이드, 콜린 디하이드로젠 시트레이트, 콜린 비타르트레이트, 콜린 바이카보네이트, 콜린 시트레이트, 콜린 아스코베이트, 콜린 보레이트, 콜린 테오피리네이트, 콜린 글로코네이트, 아세틸콜린 클로라이드, 아세틸콜린 브로마이드, 메타콜린 클로라이드 등이 사용된다. 전술한 콜린 유도체 중, 콜린 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하며, 그의 첨가량은 연마제, pH조절제, 계면활성제, 탈이온화수, PEI 및 콜린 클로라이드가 포함되어 형성된 연마액의 0.1wt% 내지 10wt%이다.

<27> 한편, 전면 CMP 공정에 의한 폴리실리콘 플러그를 형성할때, 반도체 소자의 게이트 전극 구조체 상면에 형성되는 캐핑막(도 1의 18)인 실리콘 질화막이 플러그용 콘택홀(

도 1의 19) 형성 시 일부 식각되기때문에, 게이트 전극 구조체 상면의 실리콘 질화막(18a) 보다 게이트 전극 구조체 사이를 채우고 이들을 덮는 실리콘 산화막(22a)이 약간 높게 형성되어 있으므로, 이때 노출되는 실리콘 산화막(22a)과 실리콘 질화막(18a)의 제거 시 실리콘 산화막(18a)이 약간 더 제거되는 것이 요구된다.

<28> 그런데, 이런 요구는 PEI와 콜린 유도체 예를 들면 콜린 클로라이드를 함께 넣어 조성한 연마액에 의해 충족될 수 있다. 즉, PEI와 콜린 유도체가 첨가된 연마액으로 폴리실리콘층, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 동시에 식각하면, 폴리실리콘층의 제거율은 크게 하면서 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 낮추고 나아가 실리콘 산화막의 제거율이 실리콘 질화막의 제거율보다 약간 높게 할 수 있다. 따라서, 폴리실리콘, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 동시에 노출되어 제거되는 자가 정렬 콘택 플러그 형성을 위한 전면 CMP공정의 마진을 증가시킬 수 있다.

<29> (실시예 1)

<30> 캐보트(Cabot Co.)사의 SS-25(상표명임) 연마액을 탈이온수와 1:1로 희석한 연마액을 사용하고, 연마기로 사용된 프레스(Presi)사의 연마기의 연마 헤드의 하강력(down force)은 5 psi로, 연마 테이블의 속도를 65rpm로 조정하고, PEI 첨가량의 변화에 따른 Si_3N_4 와 PE-TEOS의 제거율을 조사하였다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다. 여기서, PE-TEOS는 PE-CVD로 형성되었으며, Si_3N_4 는 LPCVD로 형성되었다. SS-25는 폼드 실리카의 연마제가 25wt% 포함되어 있고, pH조절제(pH=11), 탈이온화수를 주성분으로 하고 있다.

<31>

【표 2】

PEI첨가량(wt%)	PE-TEOS제거율(Å/분)	Si ₃ N ₄ 제거율(Å/분)
0.0wt%	2778	647
0.2wt%	2918	611
0.5wt%	152	334
1.25wt%	69	72

<32> PEI의 첨가량은 SS-25에 PEI가 포함되어 형성된 결과물을 기준으로 표시하였다.

PEI의 첨가량이 0.2wt%의 Si₃N₄와 PE-TEOS의 제거율은, PEI가 첨가되지 않은 경우의 Si₃N₄와 PE-TEOS의 제거율과 큰 차이를 보이지 않으며, 오히려, PE-TEOS의 제거율은 증가하였다. 그러나, 0.5wt%의 PEI가 첨가된 연마액을 사용한 경우에는 Si₃N₄와 PE-TEOS의 제거율이 각각 PEI를 첨가하지 않았을 때를 기준으로 감소함을 알 수 있다. 즉, 기존의 연마액에 0.2wt% 이상의 농도를 가지는 PEI를 첨가하면, PE-TEOS와 Si₃N₄의 제거율을 급격히 낮출 수 있음을 알 수 있다.

<33> 표 2의 결과로부터, 0.2wt%PEI가 포함된 연마액을 사용하면 실리콘 산화막의 제거율은 대략 200 (Å/분)이하이고, 실리콘 질화막의 제거율은 대략 350(Å/분)이하임을 알 수 있다. 그리고, PEI의 함유량에 따라 구체적인 제거율 값을 변동시킬 수 있어 플러그 노드 형성 공정 이외 구체적인 조건이 다른 각종 CMP공정에도 본 발명을 적용할 수 있다.

<34> (실시예 2)

<35> 탈이온화수의 회석에 따른 PE-TEOS 및 Si₃N₄의 제거율의 변화를 조사하기 위해, SS-25에 PEI를 첨가하지 않고 단지 탈이온화수를 첨가하여 회석한 경우와 PEI가 첨가된 SS-25에 탈이온화수를 회석한 경우 각각에 관한 제거율 데이터가 표 3 및 표 4에 나타나

있다.

<36> 표 3 및 표 4의 결과를 산출하기 위해서, 연마기로 사용된 프레스(Presi)사의 연마기의 연마 헤드의 하강력(down force)은 5 psi로, 연마 테이블의 속도를 65rpm로 조정하였다.

<37> 표 3의 결과는 캐보트(Cabot Co.)사의 SS-25(상표명임) 연마원액을 1:1로 희석한 제 1 연마액, 제 1 연마액을 탈이온화수와 1:1로 다시 희석한 제 2 연마액 및 제 2 연마액을 다시 1:1로 희석한 제 3연마액을 사용하여 얻은 것이다. 여기서 제 1 연마액은 12.5wt%, 제 2 연마액은 6.25wt%, 제 3 연마액은 약 3.13wt%의 연마제를 포함하고 있다.

<38> 표 4의 결과는, 캐보트(Cabot Co.)사의 SS-25(상표명임) 연마원액을 1:1로 희석하고 PEI를 0.5wt% 첨가한 제 4 연마액, 제 4 연마액을 다시 탈이온수와 1:1(연마액:탈이온화수)로 희석한 제 5 연마액 및 제 5 연마액을 다시 1:1로 희석한 제 6 연마액을 사용하여 얻은 것이다. 여기서 제 4 연마액은 12.5wt%, 제 5 연마액은 6.25wt%, 제 6 연마액은 약 3.13wt%의 연마제를 포함하고 있다. 그리고, 제 5 연마액은 0.25wt%PEI를 제 6 연마액은 0.125wt%PEI를 포함하고 있다.

<39> 【표 3】

(비교예)

희석비(연마액SS-25:탈이온화수)	PE-TEOS(A/분)	Si ₃ N ₄ (A/분)
1:1	2778	647
1:3	1862	452
1:7	1281	294

<40>

【표 4】

희석비(연마액 ss-25+0.5wt%PEI:탈이온화수)	PE-TEOS(Å/분)	Si ₃ N ₄ (Å/분)
1:1	152	334
1:3(0.25wt%PEI)	19	31
1:7(0.125wt%PEI)	13	10

<41> SS-25를 희석한 경우에는 SS-25 원액을 사용한 경우에 비해 PE-TEOS 및 Si₃N₄의 제거율이 감소되기는 하나 그의 변화율이 미미한 반면, PEI가 첨가된 SS-25에 탈이온화수를 넣어 희석한 경우에는 PE-TEOS 및 Si₃N₄의 제거율의 변화폭이 상당히 큼을 알 수 있다. PEI가 첨가된 연마액을 희석하여 사용하여도 본 발명의 사상이 실현될 수 있으므로, PEI가 첨가된 본 발명의 연마액은 가격 경쟁력도 확보할 수 있다.

<42> 특히, 폴리실리콘층을 6000Å 두께로 형성하고, 제 4 연마액을 사용하여, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 동시에 제거할때, PE-TEOS와 Si₃N₄의 제거율은 표 4에도시된 것과 같이 각각 152(Å/분) 및 334(Å/분)이다. 이때 폴리실리콘층은 완전히 제거되었다(즉 제거율이 6000(Å/분)이상임). 즉, 종래의 연마액인 SS-25를 사용하는 경우에는 폴리실리콘에 대한 PE-TEOS의 선택비는 0.41(표 1)이고 Si₃N₄의 선택비는 0.097(=588/6034; 표 1)인데 반해, 0.5wt%의 PEI를 첨가한 SS-25를 사용하면, 각각 약 0.025(=152/6000) 이하와 약 0.056(=334/6000)이하로 감소함을 알 수 있다. 따라서, 본 발명을 이용하면, 플러그용 폴리실리콘층, 실리콘 질화막인 캐핑막과 스페이서 그리고 층간 절연막인 실리콘 산화막이 동시에 식각될때, 폴리 게이트 전극을 포함하는 트랜지스터의 특성 열화가 생기지 않게 하면서 원하는 플러그 노드를 형성할 수 있다.

<43> (실시예 3)

<44> PEI외에 콜린 유도체를 통상의 연마액인 SS-25에 포함시켜 형성한 새로운 개념의 연마액을 사용하여 PE-TEOS 및 Si_3N_4 를 CMP한 결과가 표 5에 나타나 있다.

<45> 사용된 연마기의 종류 및 연마 고정 변수들은 실시예 1 및 실시예 2와 같다.

<46> 【표 5】

연마액 종류	SS-25+0.5wt% PEI		SS-25+1.3wt%콜린클로라이드		SS-25 + 0.5wt%PEI + 1.3wt%콜린클로라이드	
막의 종류	PE-TEOS	Si_3N_4	PE-TEOS	Si_3N_4	PE-TEOS	Si_3N_4
제거율(A/분)	152	334	2055	257	19	14

<47> 표 5에 의하면, 콜린 유도체를 통상의 연마액 예를 들면 SS-25에 첨가하면, PE-TEOS 즉, 실리콘 산화막의 제거율은 큰 변화가 없으나, Si_3N_4 즉, 실리콘 질화막의 제거율이 크게 떨어져 실리콘 질화막에 대한 실리콘 산화막의 선택비가 증가하게 된다. 그리고 PEI만을 SS-25에 추가하면, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율은 감소되거나 실리콘 질화막에 대한 실리콘 산화막의 선택비를 증가시키지는 않는다. 그런데, PEI와 콜린 유도체 양자를 SS-25에 첨가하면, 실리콘 산화막의 제거율 및 실리콘 질화막의 제거율이 PEI만을 첨가한 경우에 비해 상당히 낮아짐을 알 수 있다. 즉, PEI만을 첨가한 경우에 비해 콜린 유도체 구체적으로는 콜린 클로라이드를 첨가한 경우에는 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율에 있어서, 시너지 효과가 발생함을 알 수 있다. 따라서, 콜린 유도체가 첨가된다면, PEI만을 단독 첨가한 경우의 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율을 급격히 감소시키는 경우(PEI의 함량인 0.2wt% 이상)에 사용된 것 보다 적은 함량의 PEI가 첨가되더라도, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율은 상당히 감소할 것임이 당업자에게 자명하다.

- <48> 특히, SS-25에 0.5wt%의 PEI와 함께 첨가되는 콜린 유도체의 함량(본 실시예에서는 1.3wt%임)을 조절함으로써, 실리콘 질화막의 제거율 보다 실리콘 산화막의 제거율을 크게 할 수 있다. 따라서, PEI 및 콜린 유도체가 포함된 본 발명에 따른 연마액은 플러그 용 폴리실리콘층, 실리콘 질화막 캐핑막과 스페이서 그리고 층간 절연막인 실리콘 산화막이 동시에 식각될때, 폴리 게이트 전극을 포함하는 트랜지스터의 특성 열화가 생기지 않게 하면서 원하는 플러그 노드를 형성하는 경우에 적용될 수 있을 뿐더러, 플러그 노드 양측에 배치되는 층간 절연 실리콘 산화막의 두께를 낮출 수 있다.
- <49> 본 발명의 실시예에서는 실리콘 산화막으로서 PE-TEOS를 예를 들어 설명하였으나, SiO₂를 기본 구조로 하는 실리콘 실리콘 산화막 예를 들면, BPSG(BoroPhosphoSilicate Glass), PSG(PhosphoreSilicate Glass), BSG(BoroSilicate Glass), HDP(High Density Plasma) 실리콘 산화막, USG(Undoped Silicate Glass), HT(High Thermal)-USG 또는 PE(Plasma Enhanced)-실리콘 산화막에 대해서도 본 발명이 적용될 수 있음은 자명하다. 또한 실리콘 산화막인 PE-TEOS와 실리콘 질화막인 Si₃N₄는 각각 PE-TEOS와 LPCVD로 형성된 경우에 한해 설명하였으나, 이들 막의 형성 방법은 플라즈마 화학기상증착 방법 또는 상압기상증착방법 등의 각종 방법을 통해 형성되고 각각의 기본 구조(SiO₂, Si₃N₄)를 가지는 막에 대해서도 본 발명이 적용될 수 있음은 당업자에게 자명하다.
- <50> 또한, 본 발명은 연마제로서, 폼드 실리카를 사용한 연마액에 PEI 및/또는 콜린 유도체를 첨가한 경우를 설명하였으나, 콜로이달(colloidal) 실리카, 습식 실리카 또는 스토퍼(stober) 또는 솔-겔 실리카가 포함된 연마액 그리고, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 세리아 등의 연마제가 포함된 연마액에 PEI 및/또는 콜린 유도체를 첨가하여도 본 발명의 사상이 실현될 수 있음은 당업자에게 자명하다.

<51> 그리고 본 발명의 실시에는 도전성 물질로서 폴리실리콘층을 예를 들어 설명하였으나, 다른 도전성 물질 예를 들면 텅스텐, 알루미늄 또는 구리 등과 산화막 및 질화막을 동시에 제거할 경우에도 본 발명을 적용할 수 있다.

【발명의 효과】

<52> 연마액에 PEI 및/또는 콜린 유도체를 첨가하거나, 첨가물이 포함된 연마액을 희석하여 사용하여, 폴리실리콘층과 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 동시에 CMP할때, 폴리실리콘층의 제거율은 크게 유지하면서 함께 제거되는 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 연마율을 감소시킬 수 있다. 나아가 PEI와 콜린 유도체가 첨가된 연마액을 사용하면, 전술한 CMP공정 중에서 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 제거율을 전체적으로 낮추면서 실리콘 산화막의 제거율을 실리콘 질화막의 것 보다 약간 크게 만들 수도 있다

【특허청구범위】**【청구항 1】**

연마제, 탈이온화수, pH조절제 및 폴리에틸렌

이민($[-CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)-]_x [-CH_2CH_2NH_2-]_y$ 의 분자 구조를 가지고, 여기서 x, y는 각각 0과 양의 정수)을 포함하여, 폴리실리콘층의 CMP시 동시에 노출되는 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막의 제거율을 조절할 수 있는 연마액.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 이민은 상기 연마액의 0.2 wt%이상인 연마액.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 콜린 유도체를 더 포함하는 연마액.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서, 콜린 유도체를 더 포함하는 연마액.

【청구항 5】

제 3항에 있어서, 상기 콜린 유도체는 콜린 클로라이드인 연마액.

【청구항 6】

제 4항에 있어서, 상기 콜린 유도체는 콜린 클로라이드인 연마액.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 이민은 상기 연마액의 0.2wt% 보다 작은 연마액.

【청구항 8】

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 콜린 유도체는 콜린 클로라이드, 콜린 베이스, 콜린 브로마이드, 콜린 아이오다이드, 콜린 디하이드로젠 시트레이트, 콜린 비타르트레이트, 콜린 비카보네이트, 콜린 시트레이트, 콜린 아소코에비트, 콜린 보레이트, 콜린 테오피리네이트, 콜린 글로코네이트, 아세틸콜린 클로라이드, 아셀틸 브로마이드, 메타알콜린 클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 연마액.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 연마제는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아 및 세리아로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 연마액.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 산화막은 PBSG, PSG, BSG, HDP 실리콘 산화막, USG, HT-USG 및 PE-실리콘 산화막으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 연마액.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 질화막은 Si_3N_4 를 기본식으로 절연물인 연마액.

【도면】

【도 1】

